

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-122137
 (43)Date of publication of application : 24.05.1991

(51)Int.Cl. C08J 7/04
 B32B 27/00

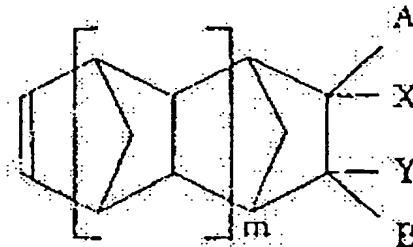
(21)Application number : 01-261754 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER
 CO LTD
 (22)Date of filing : 06.10.1989 (72)Inventor : YAMAMOTO KAZUHIKO
 SUZUKI YOSHINOBU

(54) THERMOPLASTIC RESIN MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled molded article remarkably excellent in adhesion of coating film while retaining transparency of these components useful for car, etc., by applying a specific composition onto the surface of molded article consisting essentially of a monomer composed of a norbornene derivative having a specific structure.

CONSTITUTION: The aimed composition obtained by applying (B) a mixed composition consisting of (i) 100 pts. wt. organoalkoxysilane expressed by the formula $Rsi(OR')_3$ (R is 1-8C organic group; R' is 1-5C alkyl, etc.) or hydrolyzate thereof or partially condensed product thereof, (ii) colloidal silica dispersed into hydrophilic solvent, of 0-50 pts. wt. expressed in terms of solid content, (iii) 0.1-50 pts. wt. water and (iv) 100-1,000 pts.wt. solvent to the surface of (A) resin molded article consisting essentially of a hydrogenated polymer obtained by further hydrogenating a ring-opened polymer obtained by subjecting a monomer consisting of at least one norbornene derivative expressed by the formula (A and B are H or 1-10C hydrocarbon; X and Y are H, 1-10C hydrocarbon, halogen, etc.) or the monomer and copolymerizable monomer copolymerizable with the monomer to ring opening polymerization.



⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-122137

⑬ Int. Cl.
 C 08 J 7/04
 B 32 B 27/00

識別記号 C E R M
 1 0 1

序内整理番号 7446-4F
 6701-4F

⑭ 公開 平成3年(1991)5月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全16頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性樹脂成形品

⑯ 特 願 平1-261754
 ⑰ 出 願 平1(1989)10月6日

⑱ 発明者 山本 和彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
 内
 ⑲ 発明者 鈴木 義信 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
 内
 ⑳ 出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

明細書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂成形品

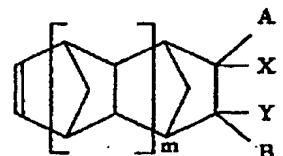
2. 特許請求の範囲

(1) (A) 下記一般式 (I) で表わされる少なくとも1種のノルボルネン誘導体よりなる単量体、またはこの単量体およびこれと共に重合可能な共重合性単量体を開環重合させて得られる開環重合体を、さらに水素添加して得られる水素添加重合体を主体とする樹脂の成形品表面に、

(B) (a) 一般式 $RSI(O R')_3$ (式中、Rは炭素数1~8の有機基、R'は炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~4のアシル基を示す。) で表わされるオルガノアルコキシシランまたはこの加水分解物またはこの部分的縮合物100重量部に対し、(b) 親水性有機溶媒に分散されたコロイド状シリカを固形分換算で0~50重量部、

(c) 水0.1~50重量部、および(d) 親水性有機溶媒(ただし、(b)成分に存在する親水性有機溶媒を含む。)100~1,000重量部を混合してなる組成物を塗布してなる熱可塑性樹脂成形品。

一般式 (I)



(式中、AおよびBは水素原子または炭素数1~10の炭化水素基であり、XおよびYは水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数1~10の炭化水素基、 $(CH_2)_nCOOR^1$ 、 $(CH_2)_nOCOR^1$ 、 $(CH_2)_nOR^1$ 、 $(CH_2)_nCN$ 、 $(CH_2)_nCONR^2$ 、 R^3 、 $(CH_2)_nCOOZ$ 、 $(CH_2)_nOCOZ$ 、 $(CH_2)_nOZ$ 、 $(CH_2)_nW$ を

たはXとYから構成された

$-\text{CO}_2\text{O}$ もしくは $-\text{CO}_2\text{NR}^4$ を示し、
 $-\text{CO}_2\text{O}$
XおよびYの少なくとも1つは水素原子および
炭化水素基から選ばれる基以外の基 [ここで、
 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は炭素数1～20
の炭化水素基、Zはハロゲン原子で置換された
炭化水素基、Wは $\text{S}_1\text{R}^5_p\text{D}_{3-p}$ (R^5 は炭
素数1～10の炭化水素基、Dはハロゲン原子、
 $-\text{OCOR}^6$ または $-\text{OR}^6$ (R^6 は炭素数1
～10の炭化水素基を示す)、pは0～3の整
数を示す)、nは0～10の整数を示す。] で
あり、mは0または1である。]

(2) 特許請求範囲1の(A)成形品の表面に、
(B) (a) 一般式 CH_3SiX_3 [式中、Xは
ハロゲン原子または OR^1 で示される基であり、
ここで R^1 は炭素数1～5のアルキル基または炭
素数1～4のアシル基を示す。] で表わされるメ
チルシランまたはこの加水分解物またはこの部分
的縮合物および/または前記メチルシランと、一

待されるものである。

しかし、成形品の表面の耐傷性が十分でないた
め傷がつきやすく、目立ちやすいという欠点があ
る。これを改良するため、塗装および表面コーテ
ィングの塗布などが行なわれているが、塗装では
透明性が失われる。また、既存のコーティング材
料では成形品との密着性が悪く、実用的ではない
のが現状である。

【発明が解決しようとする課題】

水素添加重合体成形品の有する透明性などの光
学的性質を活かすことができ、かつ密着性がよく、
耐傷性の優れた膜を形成するコーティング成形品
を作成することである。

【課題を解決するための手段】

本発明は上記の問題について鋭意研究を重ねた
結果、本発明で示すコーティング材料が本発明の
目的を達成することを見い出し、本発明を完成さ
せた。

すなわち本発明は、(1) (A) 下記一般式(I)
で表わされる少なくとも1種のノルボルネン誘導

般式 $\text{R}^2_a\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-a}$ [式中、 R^2 は炭
素数2～8の有機基、aは0～2の整数を示し、
 OR^1 は前記に同じ。] で表わされるオルガノアル
コキシシランまたはこの加水分解物との部分的
の共縮合物と、(b) 一般式 $\text{R}^3(\text{CH}_3)_b\text{Si}(\text{OR}^1)_{3-b}$ [式中、 R^3 は炭素数3～10の有
機基、bは0または1の整数、 OR^1 は前記に
同じ。] で表わされるアルコキシシランまたはこの
加水分解物またはこの部分的縮合物とを混合し
てなる組成物を塗布してなる熱可塑性樹脂成形品。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

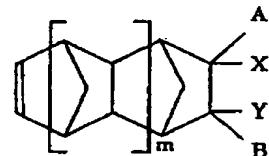
本発明は、耐熱性樹脂成形品の表面に硬度の高
い膜を形成させた耐熱性、耐候性、耐薬品性、耐
傷性の優れた成形品に関する。

【従来の技術】

ノルボルネン誘導体の開環重合体または開環共
重合体を水素添加した水素添加重合体は、良好な
光学的性質、低吸湿性および優れた耐熱性を有す
ることから、各分野とくに光学用途での応用が期

体よりなる単量体、またはこの単量体およびこれ
と共に重合可能な共重合性単量体を開環重合させて
得られる開環重合体を、さらに水素添加して得ら
れる水素添加重合体を主体とする樹脂の成形品表
面に、下記(B-1)もしくは(B-2)の組成物を塗布してなる熱可塑性樹脂成形品を提供する
ものである。

一般式(I)



[式中、AおよびBは水素原子または炭素数1
～10の炭化水素基であり、XおよびYは水
素原子、炭素数1～10の炭化水素基、ハロゲ
ン原子、ハロゲン原子で置換された炭素数1～
10の炭化水素基、 $-\text{CH}_2\text{nCOOR}^1$ 、 $-\text{CH}_2\text{nOCOR}^1$ 、
 $-\text{CH}_2\text{nCN}$ 、 $-\text{CH}_2\text{nCONR}^2$

R^3 、 $-(CH_2)_nCOOZ$ 、 $-(CH_2)_nO$
 CO_2 、 $-(CH_2)_nOZ$ 、 $-(CH_2)_nW$ またはXとYから構成された

$-CO_2$ もしくは $-CO$ を示し、
 $-CO$ XおよびYの少なくとも1つは水素原子および炭化水素基から選ばれる基以外の基(ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は炭素数1～20の炭化水素基、Zはハロゲン原子で置換された炭化水素基、Wは $SiR^5_pD_{3-p}$ (R^5 は炭素数1～10の炭化水素基、Dはハロゲン原子、 $-OCOR^6$ または $-OR^6$ (R^6 は炭素数1～10の炭化水素基を示す)、pは0～3の整数を示す)、nは0～10の整数を示す。)であり、mは0または1である。)

(B-1) (a) 一般式 $RSi(OR')_3$ 〔式中、Rは炭素数1～8の有機基、R'は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～4のアシル基を示す。〕で表わされるオルガノアルコキシランまたはこの加水分解物またはこの部分的縮

合物100重量部に対し、(b)親水性有機溶媒に分散されたコロイド状シリカを固形分換算で0～50重量部、(c)水0.1～50重量部、および(d)親水性有機溶媒(ただし、(b)成分に存在する親水性有機溶媒を含む。)100～1,000重量部を混合してなる組成物。

(B-2) (a) 一般式 CH_3SiX_3 〔式中、Xはハロゲン原子または OR^1 で示される基であり、ここで R^1 は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～4のアシル基を示す。〕で表わされるメチルシランまたはこの加水分解物またはこの部分的縮合物および/または前記メチルシランと、一般式 $R^2_aSi(OR^1)_{4-a}$ 〔式中、 R^2 は炭素数2～8の有機基、aは0～2の整数を示し、 OR^1 は前記に同じ。〕で表わされるオルガノアルコキシランまたはこの加水分解物との部分的共縮合物と、(b)一般式 $R^3(CH_3)_bSi(OR^1)_{3-b}$ 〔式中、 R^3 は炭素数3～10の有機基、bは0または1の整数、 OR^1 は前記に同じ。〕で表わされるアルコキシ

ランまたはこの加水分解物またはこの部分的縮合物とを混合してなる組成物。

本発明に係る成形品のための水素添加重合体

(A)は、上記の一般式(I)で表わされるノルボルネン誘導体よりなる単量体(以下、「特定単量体」という。)を単独で閉環重合させることにより、または特定単量体をこれと共に重合可能な共重合性単量体とともに閉環共重合させることによって得られる閉環重合体を、さらに水素添加して得られる水素添加重合体である。この水素添加重合体(A)の分子量は、ポリスチレン換算による重量平均分子量で20,000から700,000、特に30,000から500,000であることが好ましい。

特定単量体のうち、上記一般式(I)における極性置換基XまたはYが式 $-(CH_2)_nCOOR^1$ で表わされるカルボン酸エステル基である特定単量体は、得られる重合体が高いガラス転移温度と低い吸湿性を有するものとなる点で好ましい。

特にこのカルボン酸エステル基よりなる極性置

換基は、特定単量体の1分子あたりに1個含有されることが、得られる重合体の吸湿性が低くなる点で好ましい。

また、式 $-(CH_2)_nCOOR^1$ で示されるカルボン酸エステル基のうち、nの値が小さいものほど得られる重合体のガラス転移温度が高くなるので好ましく、さらにnが0である特定単量体は、その合成が容易である点で、また得られる重合体に良好な特性が得られる点で好ましい。

上記の式において、 R^1 は炭素数1～20の炭化水素基であるが、炭素数が多くなるほど得られる重合体の吸湿性が小さくなるので好ましい。しかし、得られる重合体のガラス転移温度とのバランスの点から、炭素数が1～4の鎖状炭化水素基または炭素数が5以上の(多)環状炭化水素基であることが好ましい。

さらに、カルボン酸エステル基が結合した炭素原子に、同時に炭素数1～10の炭化水素基が置換基として結合されている特定単量体は、得られる重合体のガラス転移温度を低下させずに吸湿性

を低下させるので好ましい。そして、特にこの置換基がメチル基である特定単量体は、その合成が容易な点で好ましい。

本発明における水素添加重合体(A)に係る開環重合体は、特定単量体を単独で開環重合させたものであってもよいが、当該特定単量体と共重合性単量体とを開環共重合させたものであってもよい。このように共重合性単量体が使用される場合において、開環重合体における特定単量体の割合は5モル%以上、好ましくは20モル%以上とされる。使用される共重合性単量体としては、メタセシス重合触媒によって開環重合し得る単量体および重合体の主鎖に炭素-炭素二重結合を有する一部重合された低重合度体を挙げることができる。

また特定単量体として、上記一般式(I)において m が1であるテトラシクロドデセン誘導体は、ガラス転移点の高い重合体が得られる点で m が0のものより好ましく、また m が1である特定単量体を用いる場合には、環状オレフィン化合物と開環共重合させて開環重合体を得ることも可能である。

ができる。

上記のポリシクロアルケンは、開環重合体の吸湿性を低下させ、かつ開環重合体のガラス転移温度をコントロールするのに有用である。例えば、テトラシクロドデセンの単独またはビシクロヘプテンとの共重合体が、ガラス転移温度が高過ぎて成形時に好ましくないシルバーストリークや分子量低下を起こす場合には、シクロオレフィンとの共重合させることにより、ガラス転移温度を実際に成形を容易にし得る温度にまで低下させることができる。また、得られる開環重合体のガラス転移温度が低くて100°C以下の場合には、ポリシクロアルケンを共重合させることによって、開環重合体のガラス転移温度を上げることが可能であり、しかも吸湿性を低くすることができる。

また共重合性単量体としては、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ステレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン非共役ジエン共重合ゴム、ポリノルボルネン、ポリベンテンナマーなどの重合体の主鎖に炭素-炭素二重結合を含んだ不飽和炭

る。

かかる環状オレフィン化合物の具体例としては、シクロペンテン、シクロオクテン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドекатリエンなどのシクロオレフィン類；ビシクロ[2,2,1]–2-ヘプテン、トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]–8-デセン、トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]–3-デセン、トリシクロ[6,2,1,0^{1,8}]–9-ウンデセン、トリシクロ[6,2,1,0^{1,8}]–4-ウンデセン、テトラシクロ[4,4,0,1^{2,5},1^{7,10}]–3-ドデセン、ペンタシクロ[6,5,1,1^{8,8},0^{2,7},0^{9,13}]–4-ペンタデセン、ペンタシクロ[6,6,1,1^{3,6},0^{2,7},0^{9,14}]–4-ヘキサデセン、ペンタシクロ[6,5,1,1^{3,6},0^{2,7},0^{9,13}]–11-ペンタデセン、ジシクロペンタジエン、ペンタシクロ[6,5,1,1^{3,6},0^{2,7},0^{9,13}]–ペンタデカ-4,11-ジエン、上記一般式(I)において m が0の化合物などのポリシクロアルケン類を挙げること

化水素系重合体をも挙げることができる。

上記のようにして得られる開環重合体は、飽和吸水率が1.8%以下でガラス転移温度が100°C以上のものが好ましい。飽和吸水率は1.2%以下であることがより好ましく、0.8%以下であることが最も好ましい。ガラス転移温度は120°C以上のものがより好ましい。

開環重合体の製造に用いられるメタセシス重合触媒とは、通常、次の(a)成分と(b)成分との組み合わせからなる触媒であるが、触媒活性を高めるために、さらに後述する活性化剤が添加されることがある。

(a)成分：W、M₀およびR_eの化合物から選ばれた少なくとも1種

(b)成分：デミングの周期律表のIA、IIA、IIIB、IIIA、IVAあるいはIVB族元素の化合物であって、少なくとも1つの当該元素-炭素結合あるいは当該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種

上記(a)成分と(b)成分との量的関係は、

金属原子比で(a) : (b) が1:1~1:20、好ましくは1:2~1:10の範囲とされる。

上記(a)成分と(b)成分とから調製されたメタセシス重合触媒は、通常、特定単量体のメタセシス開環重合反応において高い触媒活性を有するが、さらに次に挙げるような(c)成分よりも活性化剤を添加することによって、一層高い活性を有する触媒として使用することができる。

かかる(c)成分としては各種の化合物を使用することができるが、特に好適に使用される化合物には次のものが含まれる。

①単体ホウ素、BF₃、BCl₃、B(O-n-C₄H₉)₃、BF₃O(CH₃)₂、BF₃O(C₂H₅)₂、BF₃O(n-C₄H₉)₂、BF₃·2C₆H₅OH、BF₃·2CH₃COOH、BF₃·尿素、BF₃·トリエタノールアミン、BF₃·ビペリジン、BF₃·C₂H₅NH₂、B₂O₃、H₃BO₃などのホウ素化合物、Si(O₂H₅)₄、SiCl₄などのケイ素化合物、②アルコール類、ヒドロバーオキシ

ス重合触媒の種類や濃度、重合温度、溶媒の種類や量ならびに単量体濃度などの反応条件を変えることにより、得られる重合体の分子量を調節することができるが、通常は適宜の分子量調整剤の適当量を重合反応系に添加することによって開環重合体の分子量を調節することが好ましい。

かかる分子量調整剤としては、 α -オレフィン類、 α 、 ω -ジオレフィン類またはアセチレン類などの分子内に少なくとも1つの炭素間二重結合または炭素間三重結合を有する化合物、あるいは塩化アリル、酢酸アリル、トリメチルアリロキシシランなどの極性アリル化合物を挙げることができる。

重合反応において用いられる溶媒としては、例えばベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族化合物類；クロロブタン、プロムヘ

ド類およびバーオキシド類、③水、④酸素、⑤アルデヒドおよびケトンなどのカルボニル化合物およびそのオリゴマーまたは重合物、⑥エチレンオキシド、エピクロロヒドリン、オキセタンなどの環状エーテル類、⑦N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アニリン、モルホリン、ビペリジンなどのアミン類およびアゾベンゼンなどのアゾ化合物、⑧N-ニトロソジメチルアミン、N-ニトロソジフェニルアミンなどのN-ニトロソ化合物、⑨トリクロロメラミン、N-クロロサクシノイミド、フェニルスルフェニルクロリドなどのS-C1基またはN-C1基を含む化合物。

また、(a)成分と(c)成分との量的関係は、添加する(c)成分の種類によって極めて多様に変化するため一律に規定することはできないが、多くの場合、(c)/(a) (モル比)の値が0.005~1.0、好ましくは0.05~1.0の範囲で用いられる。

メタセシス開環重合反応においては、メタセシ

キサン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼンなどのハロゲン化アルカンおよびハロゲン化アリールなどの化合物類；酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどの飽和カルボン酸エステル類などを挙げることができる。

以上のようにして得られる開環重合体の水素添加反応は、通常の方法、すなわち開環重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、それに常圧~300気圧、好ましくは3~150気圧の水素ガスを0~180℃、好ましくは20~150℃で作用させることによって行なわれる。

水素添加触媒としては、通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が公知である。

不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの触媒物質をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などを挙げることができる。

また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケルートリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナートトリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト-*n*-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド-ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどを挙げることができる。

水素添加反応において、得られる水素添加重合体(A)の水素添加率は、通常50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上とされる。水素添加率が50%未満の場合には、耐候性が低下する。

本発明の水素添加重合体(A)は請求項(1)、(2)の(B)成分であるコーティング組成物に対して相溶性がよく、その結果、塗布後の塗膜との密着性に優れる。水素添加重合体(A)以外の樹脂の場合は、該コーティング組成物との相溶性が十分でなく、水素添加重合体(A)のような優れた密着性は得られない。

次に、水素添加重合体(A)と混合する他樹脂、

チル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基などのアルキル基、その他 γ -クロロプロピル基、ビニル基、3, 3, 3-トリプロロプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリルオキシプロピル基、 γ -メルカブトプロピル基、フェニル基、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル基、 γ -アミノプロピル基などが挙げられる。

また、オルガノアルコキシラン中のR'は、炭素数1~5のアルキル基または炭素数~1~4のアシル基であり、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アセチル基などが挙げられる。

これらのオルガノアルコキシランの具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメ

他材料は特に制限ではなく、混合可能なものであれば何でもよい。ただし、混合した場合には混合物中の水素添加重合体(A)の含有率は、好ましくは50重量%以上、さらに好ましくは60重量%以上である。含有率が50重量%未満であるとコーティング組成物との相溶性が悪くなり、その結果、塗布後の塗膜との密着性が劣る。PMMA、PC、アモルファス、ナイロンなどの透明樹脂、およびナイロン、PBT、PETなどの不透明エンブラー樹脂が挙げられる。

本発明の請求項(1)の(B)成分のコーティング組成物について説明する。

(a) オルガノポリシロキサン

(a) オルガノポリシロキサンは、一般式RS₁(OR')₃で表わされるオルガノアルコキシランを加水分解および重縮合して得られるものであり、本発明のコーティング組成物中においては結合剤としての働きをするものである。

かかるオルガノアルコキシラン中のRは、炭素数1~8の有機基であり、例えばメチル基、エ

トキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリプロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリプロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカブトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカブトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシランなどを挙げることができるが、好ましくはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランである。

これらのオルガノアルコキシランは、1種単独で使用することも、また2種以上を併用することもできる。

また、一般式 $RSi(OR')_3$ で表わされるオルガノアルコキシランのうち、80モル%以上が $CH_3Si(OR')_3$ である場合が好ましい。

なお、かかるオルガノアルコキシランは、酸性水媒体中で加水分解によってアルコールを遊離するとともに、重縮合を生起しオルガノポリシロキサンを生成する。

かかるオルガノポリシロキサンのポリスチレン換算重量平均分子量は、500～5,000、好ましくは700～3,000であり、500未満では得られる塗膜に亀裂を生じやすく、耐候性、耐水性、耐汚染性などが悪化し、一方、5,000を超えると塗膜の硬化が不十分となりやすく、そのため得られる塗膜の硬度が低下し、耐傷性が悪化する。

(b) コロイド状シリカ

(b) コロイド状シリカは、本発明のコーティング組成物の透明性を保持しながら固形分を増すために使用されるもので、該成分の量によって得

成分の使用によりコーティングに供して得られる塗膜の厚膜化が達成されやすく、また硬度が高いものが得られる。一方、50重量部を超えると厚膜は容易に得られやすいが、塗膜に亀裂が生じやすくなり、耐候性および耐水性が悪化する。

(c) 水

(c) 水は、オルガノアルコキシランの加水分解に必須の成分であるとともに、前記(b)成分の分散媒としての役目を果たすものである。かかる水は、一般水道水、蒸留水、イオン交換水などを用いることができる。特に、本発明のコーティング組成物を高純度にする場合には、蒸留水またはイオン交換水が好ましい。

(c) 水のコーティング組成物中における割合は、(a)成分100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部であり、0.1重量部未満では加水分解が不十分となり、得られるコーティング組成物を用いてコーティングしても塗膜が十分に硬化しない場合があり、一方、50重量部を超えるとコーティング組成物の

られる塗膜の厚さが左右されるものである。

ここで、コロイド状シリカとは、高純度の無水ケイ酸を後記する親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5～30m μ 、好ましくは10～20m μ 、固形分濃度が10～40重量%程度のものである。

このコロイド状シリカ中における含水量は、4重量%以下が好ましく、特に2重量%以下が好ましい。すなわち、コロイド状シリカ中における含水量が4重量%を超えると相対的に(c)成分である水の量が多くなり、コーティング組成物中に沈殿物が生じやすくなる場合がある。

このようにコロイド状シリカとしては、例えば日産化学工業錫製、イソプロパノールシリカゾルおよびメタノールゾル：触媒化成工業錫製、オスカルなどが市販されている。

以上のような(b)コロイド状シリカのコーティング組成物中における割合は、(a)成分100重量部に対して、固形分換算で0～50重量部、好ましくは5～40重量部であり、(b)

保存安定性が低下し好ましくない。

(d) 親水性有機溶媒

(d) 親水性有機溶媒は、前記(b)成分に存在する親水性有機溶媒を含み、主として(a)～(b)成分を均一に混合させ、かつ(a)～(b)成分の濃度を調整し、本発明のコーティング組成物の固形分を調整すると同時に、種々の塗装方法に適用でき、コーティング組成物の分散安定性および保存安定性を向上させるものである。

かかる親水性有機溶媒としては、アルコール類、または沸点が120℃以下の低沸点親水性有機溶剤が好適である。

アルコール類としては、例えば1価アルコール、2価アルコール、またはグリコール誘導体を挙げることができ、このうち1価アルコールとしては炭素数1～8の飽和脂肪族アルコールが好ましい。

これらのアルコール類の具体的例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-ブロピルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、エチレング

リコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどを挙げることができる。

また、沸点が120℃以下の低沸点親水性有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。

これらの親水性有機溶媒のうち、好ましくは1-ブロビルアルコール、s-e-c-ブチルアルコール、n-ブロビルアルコール、n-ブチルアルコール、ジエチレングリコール、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコール類およびグリコール誘導体であり、特に好ましくは1-ブロビルアルコールおよび酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルである。

これらの親水性有機溶媒は、1種単独で使用することも、また2種以上を併用することもできる。

(d) 親水性有機溶媒の組成物中の割合は、(a) 成分100重量部に対して100~1.0

00重量部、好ましくは150~1.000重量部であり、100重量部未満では(a)オルガノポリシロキサンおよび必要に応じて使用される充填剤の分散性が悪くなり、保存安定性が悪化し、また得られる組成物の粘度が高くなりすぎて均質な塗膜が得られず、一方、1.000重量部を超えると相対的に他の成分が少なくなり、得られるコーティング組成物をコーティングに供することにより形成される塗膜が薄膜すぎて、目的とする塗膜を得ることができなくなる。

なお本発明の組成物には、必要に応じてその他の充填剤を添加することも可能である。

かかる充填剤としては、水に不溶性のものであり、例えば有機もしくは無機顔料などの顔料を挙げることができる。また、顔料以外の粒子状もしくは纖維状の金属および合金ならびにこれらの酸化物、水酸化物、炭化物、窒化物、硫化物など、具体例として粒子状もしくは纖維状の鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、フェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化珪素、

酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、合成ムライト、ジルコン(珪酸ジルコニア)、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、二硫化モリブデンなどを挙げることもできるが、これらに限定されるものではない。

本発明の請求項②の(B)成分のコーティング組成物について説明する。

(B) 成分は、(a) 一般式 CH_3SiX_3 [式中、Xはハロゲン原子またはOR¹で示される基であり、ここでR¹は炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~4のアシル基を示す。] で表わされるメチルシランまたはこの加水分解物またはこの部分的縮合物および/または前記メチルシランと、一般式 $R^2_aSi(OR^1)_{4-a}$ [式中、R²は炭素数2~8の有機基、aは0~2の整数を示し、OR¹は前記に同じ。] で表わされるオルガノアルコキシランまたはこの加水分解物との部分的共縮合物と、(b) 一般式 $R^3(C$

$H_3)_bSi(OR^1)_{3-b}$ [式中、R³は炭素数3~10の有機基、bは0または1の整数、OR¹は前記に同じ。] で表わされるアルコキシランまたはこの加水分解物またはこの部分的縮合物とを混合してなるコーティング組成物である。

上記のコーティング組成物の(a)について説明する。

(a) に使用されるメチルシラン縮合物は、一般式 CH_3SiX_3 で表わされるメチルシランを加水分解、部分的重縮合にして得られるものである。

このメチルシランにおいては、Xは塩素原子、フッ素原子、臭素原子などのハロゲン原子または-OR¹で表わされる基である。

ここで、R¹としては、炭素数1~5のアルキル基または炭素数1~4のアシル基であり、例えばメチル基、エチル基、n-ブロビル基、i-ブロビル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、アセチル基などが挙げられる。

これらのメチルシランの具体例としては、メチ

ルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリローブロボキシシラン、メチルトリイーブロボキシシラン、メチルトリローブトキシシラン、メチルトリs-ブトキシシラン、メチルトリt-ブトキシシラン、メチルトリアセトキシシランなどが挙げられる。

一方、他の(a)で使用されるメチルシランとオルガノアルコキシシランとの部分的共縮合物は、前記メチルシランと一般式 $R^2_a Si(O R^1)_{4-a}$ で表わされるオルガノアルコキシシランを共縮合した共縮合物である。

前記オルガノアルコキシシランの一般式において、aが0である場合、かかるオルガノアルコキシシランは、一般式 $Si(OR^1)_4$ で表わされるテトラアルコキシシランであり、ケイ素原子の持つ4個の結合点がすべてシロキサン結合に供されることから、(a)成分中の緻密化成分として作用することができる。

このテトラアルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、

テトラn-ブロボキシシラン、テトラi-ブロボキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトラi-ブトキシシラン、テトラt-ブトキシシラン、テトラアセトキシシランなどが挙げられ、好ましくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラi-ブロボキシシランである。

また、前記オルガノアルコキシシランの一般式において、aが1である場合、かかるオルガノアルコキシシランは、一般式 $R^2 Si(OR^1)_3$ で表わされるオルガノトリアルコキシシランであり、式中に示される R^2 により得られるメチルシラン共縮合物を被覆材料に供した場合、塗膜の硬度、密着性、撥水性などの塗膜性能を向上させることができる。

この一般式 $R^2 Si(OR^1)_3$ で表わされるオルガノトリアルコキシシラン中の R^2 は、炭素数2~8の有機基であり、例えばエチル基、n-ブロビル基、i-ブロビル基などのアルキル基、そのほか α -クロロプロビル基、ビニル基、3,3,3-トリフロロプロビル基、 α -グリシドキ

シプロビル基、 α -メタクリルオキシプロビル基、 α -メルカブトプロビル基、フェニル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基などが挙げられる。

このオルガノトリアルコキシシランの具体例としては、エチルトリメトキシシラン、エチルトリメエキシシラン、n-ブロビルトリメトキシシラン、n-ブロビルトリエトキシシラン、i-ブロビルトリメトキシシラン、 α -ブロビルトリエトキシシラン、 α -クロロプロビルトリメトキシシラン、 α -クロロプロビルトリエトキシシラン、 α -メタクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、 α -メタクリルオキシプロビルトリエトキシシラン、 α -メルカブトプロビルトリメトキシシラン、 α -メルカブトプロ

ビルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 α -アミノプロビルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシランなどを挙げることができ、好ましくはエチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-ブロビルトリメトキシシラン、n-ブロビルトリエトキシシラン、i-ブロビルトリメトキシシラン、 α -ブロビルトリエトキシシラン、 α -クロロプロビルトリメトキシシラン、 α -クロロプロビルトリエトキシシランである。

さらに、前記オルガノアルコキシシランの一般式において、aが2である場合、かかるオルガノアルコキシシランは、一般式 $R^2_2 Si(OR^1)_2$ で表わされるジオルガノジアルコキシシランであり、ケイ素原子1個に対し2個のシロキサン結合を生成し得ることから、メチルシラン共縮合物中に直鎖のシロキサン結合を有する可撓性の良好な成分を含有させることができる。

かかるジオルガノジアルコキシシランの具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジアセトキシシラン、ジエチルジアセトキシシランなどが挙げられる。

以上のメチルシランとオルガノアルコキシシランとの共縮合割合は、メチルシラン100重量部に対し、オルガノアルコキシシラン85～0重量部、好ましくは70～0重量部であり、メチルシランが少なすぎると得られる組成物を被覆材料として供した場合、材料の硬化性が低下する。

以上の(a)成分のポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、500~300,000、好みしくは800~100,000、さらに好みしくは1,000~50,000であり、500未満あるいは300,000を超えると、得られる

組成物を被覆材料に供した場合、塗膜の密着性が低下しやすくなる。

次に (b) 成分について説明する。

(b) 成分は、(a) 成分に添加することにより、(a) 成分中に残存するシラノール基と反応して縮合し、残存シラノール基量を減少させ、かつ R^3 で示される有機基の高価により、得られる組成物の保存安定性を改善する作用を与えるものである。

この(b)成分の一般式 $R^3 (CH_3)_b Si(OR^1)_{3-b}$ 中の R^3 は、炭素数3～10の有機基であり、例えばn-プロピル基、i-プロピル基、ブチル基などのアルキル基のほか、 α -クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基、 α -グリシドキシプロピル基、 α -メタクリルオキシプロピル基、 α -メチルカブトプロピル基、フェニル基、3, 4-エボキシシクロヘキシルエチル基などが挙げられる。

この R^3 の炭素数が 3 未満の場合、得られる組成物の保存安定性の向上効果が小さく、一方、炭

素数が10を超える場合には、(b)成分の総合反応性が著しく減少し、しかも(a)成分との相溶性も減少する。

また (b) 成分中、b の値が 2 以上の場合には、(a) 成分との縮合反応により、反応系中のすべてのシラノール基およびアルコキシ基が消費され、得られる組成物の硬化性が著しく低下する。

これらの(b)成分の具体例としては、ローブロビルトリメトキシシラン、n-プロビルトリエトキシシラン、I-プロビルトリメトキシシラン、I-プロビルトリエトキシシラン、ア-クロロプロビルトリメトキシシラン、ア-クロロプロビルトリエトキシシラン、3.3.3-トリフルオロプロビルトリメトキシシラン、3.3.3-トリフルオロプロビルトリエトキシシラン、ア-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、ア-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、ア-メタクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、ア-メタクリルオキシプロビルトリエトキシシラン、ア-メルカプトプロビルトリメトキシシラン、ア-

トキシシランなどである。

本発明において、特定反応生成物は、(a) 成分100重量部に対して、(b) 成分を通常1～25重量部、好ましくは2～15重量部添加し、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは60～80℃で反応させる。

本発明の組成物における特定反応生成物の割合は、通常10～100重量%、好ましくは20～100重量%である。

また本発明の組成物には、(a) 成分を通常0～50重量%、(b) 成分を0～50重量%含有していてもよい。

本発明の組成物は、必要に応じて金属酸化物を含有していてもよい。

この金属酸化物としては、例えばシリカ、シリカゾル、アルミナ、アルミナゾル、チタニア、ジルコニア、五酸化アンチモン、カオリン、消石灰、MnO₂、Fe₂O₃、Fe₃O₄、SnO₂、SnO、Ni₂O、CuO、Cu₂O、ZnO、Co₂O₅などが挙げられる。

ライム、エチルジグライム、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルローブチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゼン、トルエン、キレン、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、各種フロン系溶剤などが挙げられる。

この有機溶剤は、必要に応じて添加量を規定すればよく、2種以上またはそれ以上の混合溶剤系であってもよい。

また本発明の組成物は、前記有機溶剤の使用に加えて水を混合させることができる。この場合は、通常有機溶剤として親水性のものを選択する。

本発明のコーティング用組成物は、対象物である(A) 成分の表面に、刷毛、スプレー、ディップティングなどの塗装手段を用い、流し、噴霧、または浸漬のような通常の方法で塗布し、20～100℃程度の温度で5分～24時間程度乾燥することにより、1回塗りで乾燥膜厚1～100μm、

この金属酸化物の粒径は、通常0.1～100μm、好ましくは1～70μmであり、水や有機溶媒に分散されたものでもよい。ここで、溶媒に分散された場合の金属酸化物の濃度は、通常10～80重量%である。

また、金属酸化物の組成物中の割合は、通常0～70重量%である。

次に、本発明の組成物を被覆材料などとして供する場合に、塗膜形成時の作業性向上、あるいは本発明の組成物と他の塗料用顔料または充填剤とを混合させる目的で有機溶剤を使用することができる。

この有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ペンチルアルコール、n-eo-ペンチルアルコール、n-ヘキシリアルコール、n-ヘプチルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、エチレングリコール、プロピレングリコール、メチルジグ

好ましくは3～50μm程度の塗膜を形成することができ、また、充填剤を含有する場合には5～300μm、好ましくは10～100μm程度の塗膜を形成することが可能である。

なお本発明の技術は、(A) 成分として前記ノルボルネン系樹脂以外の樹脂についても適用できる。

かかる(A) 成分として使用できる樹脂としては、メタクリル酸エステル(共)重合体、ポリスチレン、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、MBS樹脂、HIPSなどの芳香族ビニル系(共)重合体、芳香族ビニル-共役ジエン系ブロック共重合体もしくはその水添物への芳香族ビニルおよび/またはメタクリル酸エステルのグラフト体ポリスチレンの水添物、ノルボルネン誘導体の(ジ)アクリレートもしくは(ジ)アリレートの(共)重合体、前記一般式(I)の化合物の付加(共)重合体などが挙げられる。

(A) 成分の樹脂としては透明性の低いもので

も使用できるが、透明性の優れたものの方が本発明の効果を有効に得られる点で好ましい。

[実施例]

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。なお、以下において、「部」および「%」はそれぞれ重量部および重量%を示す。

成形品A-1(本発明の範囲成形品)

下記の方法によって製造された水素添加重合体を、40mm押出機を用いて280℃でペレット化し、それを射出成形機(東芝IS-80A)を用いて280℃で試験片を作成した。

窒素ガスで置換した反応容器内に、下記構造式①で示される特定単量体8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2.5}, 1^{7.10}] -3-ドデセン500gと、1,2-ジクロロエタン2000mlと、分子量調節剤である1-ヘキセン3.8gと、触媒として六塩化タンゲステンの濃度0.05M/ℓのクロロベンゼン溶液91.6mlと、パラアルデヒドの濃度0.1M/ℓの1.

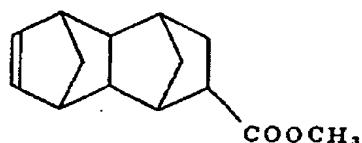
2-ジクロロエタン溶液68.7mlと、トリイソブチルアルミニウムの濃度0.5M/ℓのトルエン溶液37mlとを加え、60℃で10時間反応させることにより、固有粘度(η_{inh})0.78dL/g(クロロホルム中、30℃、濃度0.5g/dL)の閉環重合体450gを得た。

この閉環重合体を9000mlのテトラヒドロフランに溶解し、パラジウム濃度が5%のパラジウム-アルミナ触媒45gを加え、水素ガスを圧力が100kg/cm²となるよう仕込んで、150℃で5時間水素添加反応させた。

水素添加反応後、触媒を沪別し、沪液を塩酸酸性の大過剰量のメタノール中に注いで、水素添加された重合体を製造した。

この重合体A-1の水素添加率は、実質上(60MHz NMRで測定)100%であった。

構造式(A-1)



成形品A-2(本発明の範囲の成形品)

成形品A-1の組成物に、芳香族ビニルとブタジエンのブロック共重合体を水素添加したクレインG1650を80/20でブレンドした組成物を成形加工した試験片である。

成形品A-3~6(本発明の範囲外の成形品)

成形品A-3: AS樹脂(AN含量32%)

成形品

成形品A-4: ポリカーボネート

(出光A2200)成形品

“ A-5: MMA成形品

“ A-6: ナイロン6(東レCM1017)

成形品

コーティング組成物B-1①~⑪(本発明の範囲内のコーティング組成物)

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器内に(a)メチルトリメトキシシラン25部、(b)メタノール分散コロイダルシリカ(固体分濃度30%、日産化学工業製、メタノールソル)10部、および(c)水道水6部を混合し、70℃に

加熱して2時間反応させた後、(d) i-ブロピルアルコール38部を添加してコーティング用組成物①を得た。

前記と同様の操作により、(a)オルガノアルコキシシランの種類および量、(b)コロイダルシリカの量、(c)水道水の量、(d)親水性有機溶媒の種類および量、ならびに反応温度および反応時間を表-1に示したように変えてコーティング用組成物②~⑪を得た。

また、77部のコーティング用組成物②にケイ酸ジルコニウム45部および二酸化チタン6部を加えてコーティング用組成物⑪を得た。

コーティング組成物B-1⑫~⑯(本発明の範囲外のコーティング組成物)

B-1①と同様の操作で表-1に示した組成のコーティング用組成物⑫~⑯を得た。

さらに、メタノール分散コロイダルシリカを水分散コロイダルシリカ(固体分濃度20%、日産化学工業製、スノーテックス-0)に代えたほかは、実施例1と同様の操作で表-1に示した組

成のコーティング用組成物⑭～⑯を得た。

以下余白

表-1 コーティング組成物B-1

コーティング用組成物	本発明の範囲内												本発明の範囲外			
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮	
組成物の仕込み組成(部)																
(a) メチルトリエトキシシラン	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
(a) メチルトリエトキシシラン																
(b) メタノール分散コロイダルシリカ 水分散コロイダルシリカ	10	15	20	20	15	15	10	10	10	20	15	15	10	20	20	20
(c) 水	0	0	0	12	12	0	12	0	10	0	0	0	20	2	10	10
(d) 1-プロピルアルコール	35	31	27	20	31	31	38	38	27	31	10	27	24	24	24	24
(d) エチレングリコールモノブチルエーテル ケイ酸ジルコニウム 二液化チタン																
反応条件																
反応温度(℃)	70	70	70	25	50	70	70	70	50	70	70	70	70	70	70	80
反応時間(時間)	2	4	4	2	3	6	5	4	2	4	4	4	6	4	4	2
組成物の反応後の組成(部)																
(c) 水	1	1	3	7	7	1	7	1	5	1	1	1	15	0	23.4	23.4
(d) アルコール	62.5	59	55.5	55.5	58	58	62.0	70.5	66.5	59	59	34.5	66.5	41.5	49.5	
(a) オルガポリシロキサンのポリスチレン 換算重量平均分子量	1.200	1.200	1.600	800	1.600	2.400	3.700	1.200	700	1.200	1.200	6.500	400	8.000	1.500	

コーティング組成物B-2 ⑯～⑭ (本発明の範囲内)
内のコーティング組成物)

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルトリメトキシシラン100部、アルミナゾル(日産化学工業製の水性分散液、固形分濃度20%)50部、i-プロピルアルコール15部を加え、60℃に加熱して4時間反応させ、さらに、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5部を加え、60℃に加熱して20分間反応させ、室温まで冷却して、i-プロピルアルコールをさらに100部添加し、ポリスチレン換算の重量平均分子量が8,000である特定反応生成物を含む組成物⑯を得た。

前記と同様にして、(a)成分および(b)成分を表-2のように変えることにより、本発明のコーティング組成物⑰～⑭を得た。

実施例1～19、比較例1～18

成形品A-1～6の表面に、エアースプレーガンを用いて表-1、表-2に示したコーティング組成物を乾燥塗膜で10 μ mとなるように塗布し、

140℃で60分間加熱して硬化塗膜をなした。コーティングされた成形品の評価結果を表-3、表-4に示す。

以下余白

表-2 コーティング組成物B-2

組成物名称	本発明の範囲内					
	⑯	⑰	⑯	⑯	⑭	⑭
(a) 成分の仕込み組成(部)						
(a) メチルトリメトキシシラン	100	100	100	70	—	100
(a) メチルトリエトキシシラン	—	—	—	—	50	—
(a') ジメチルジメトキシシラン	—	—	—	30	—	—
(a') ジメチルジエトキシシラン	—	—	—	—	50	—
反応温度(℃)	60	60	60	60	60	60
反応時間(時間)	6	6	3	6	6	8
本発明組成物の仕込み組成(部)						
(a) 成 分	100	100	100	100	100	100
(b) γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	5	5	5	5	5	5
(b) エチルトリメトキシシラン	—	—	—	—	—	—
(b) ω -グリシドキシヘキシルトリメトキシシラン	—	—	—	—	—	—
(b) γ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン	—	—	—	—	—	—
i-プロピルアルコール	100	120	100	—	—	100
(c) アルミナゾル	70	—	—	—	—	70
(c) シリカゾル	—	60	—	—	—	—
i-プロピルアルコール	10	—	—	10	10	10
水	—	25	10	—	—	—
反応温度(℃)	60	60	60	60	60	60
反応時間(時間)	20	20	20	20	20	20
特定反応組成物のポリスチレン換算の重量平均分子量	8,000	1,500	1,000	2,000	2,000	18,000

表 - 3

		テスト ピース	コーティング 組成	試験項目			
実 施 例	比 較 例			耐熱性	耐傷性	密着性	耐候性
1	A-2	158	H	100/100			
2	A-2	158	2H	100/100			
3	A-2	159	H	100/100			
4	A-2	159	H	100/100			
5	A-2	158	H	100/100			
6	A-2	158	H	100/100			
7	A-2	158	H	100/100			
8	A-2	159	H	100/100			
9	A-2	161	H	100/100			
10	A-2	158	H	100/100			
11	A-2	158	H	100/100			
12	A-2	158	H	100/100			
13	A-2	157	2H	100/100			
14	A-2	159	2H	100/100			
15	A-2	158	2H	100/100			
16	A-2	158	2H	100/100			
17	A-2	158	2H	100/100			
18	A-1	176	5H	100/100			
19	A-1	177	6H	100/100			
1	A-2	158	H	50/100			
2	A-2	157	H	30/100			
3	A-2	158	H	50/100			
4	A-2	158	H	50/100			
5	A-3	114	3H	10/100			
6	A-3	115	4H	20/100			
7	A-4	152	H	20/100			
8	A-4	154	H	30/100			
9	A-5	108	2H	10/100			
10	A-5	108	3H	20/100			
11	A-6	223	2H	20/100			
12	A-6	224	2H	2/100			

表 - 4

テスト ピース	コーティング組成	試験項目					耐薬品性	
		耐熱性	耐傷性	密着性	耐候性	耐薬品性		
13	A-1	なし	171	4H	—	—	○	
14	A-2	なし	150	5B	—	—	△	
15	A-3	なし	108	2H	—	—	X	
16	A-4	なし	148	B	—	—	X	
17	A-5	なし	102	H	—	—	X	
18	A-6	なし	220	H	—	—	X	

改良ができたものであり、自動車、電気・電子機器、住宅材料として利用できる工業的価値の高いものである。

特許出願人　日本合成ゴム株式会社